

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332313

(P2002-332313A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | タームコード (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 8 F 220/24 | | C 0 8 F 220/24 | 4 J 1 0 0 |
| 220/18 | | 220/18 | |
| 220/26 | | 220/26 | |
| 220/36 | | 220/36 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

| | | | |
|--------------|----------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2002-57535 (P2002-57535) | (71) 出願人 | 000162076 共栄社化学株式会社 大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号 サンマリオン大阪ビル |
| (22) 出願日 | 平成14年3月4日 (2002. 3. 4) | (72) 発明者 | 眞野 英里 奈良県奈良市西九条町五丁目二番地の五 共栄社化学株式会社奈良研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-59553 (P2001-59553) | (74) 代理人 | 100088306 弁理士 小宮 良雄 |
| (32) 優先日 | 平成13年3月5日 (2001. 3. 5) | Fターム (参考) | 4J100 AL08P AL08Q AL66Q BA03Q BB18P BC04Q BC54Q CA04 JA32 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

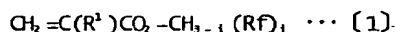
(54) 【発明の名称】 パーフルオロアルキル基含有プレポリマーおよびその重合硬化物

(57) 【要約】

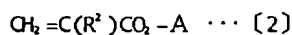
【課題】 屈折率を適宜選択でき低屈折率で光学部品との良好な密着性を有する硬化物を形成するための新規な成分を提供する。

【解決手段】 パーフルオロアルキル基含有プレポリマーは、下記式

〔1〕



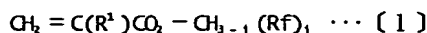
(式〔1〕中、 R^1 は水素原子またはメチル基； $i=1\sim 3$ の数； Rf は $-(\text{CH}_2)_j-\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ であって $j=0\sim 6$ かつ $k=1\sim 22$ の数で表される基)で示されるパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートと、下記式〔2〕



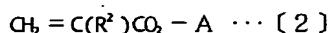
(式〔2〕中、 R^2 は水素原子またはメチル基； $-\text{A}$ は、水素原子、水酸基含有アルキル基、エポキシ基含有脂肪族アルキル基、エポキシ基含有環状アルキル基、イソシアネート基含有アルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ヒドロキシアルキル基のいずれかの基)で示される架橋官能基含有(メタ)アクリル酸誘導体から選ばれる少なくとも一種類とが共重合した数平均分子量1000～1000000の重合体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式〔1〕



（式〔1〕中、 R^1 は水素原子またはメチル基； $i = 1 \sim 3$ の数； Rf は $-(\text{CH}_2)_j - \text{C}_6\text{F}_{4+j}$ であって $j = 0 \sim 6$ かつ $k = 1 \sim 22$ の数で表される基）で示されるパーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートと、下記式〔2〕



（式〔2〕中、 R^2 は水素原子またはメチル基； $-\text{A}$ は、水素原子、水酸基含有アルキル基、エポキシ基含有脂肪族アルキル基、エポキシ基含有環状アルキル基、イソシアナート基含有アルキル基、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ヒドロキシアルキル基のいずれかの基）で示される架橋官能基含有（メタ）アクリル酸誘導体から選ばれる少なくとも一種類とが共重合した数平均分子量 1000～100000 のパーフルオロアルキル基含有プレポリマー。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のパーフルオロアルキル基含有プレポリマーと、前記架橋官能基に対する反応性を一分子内に複数持つ化合物とを含むことを特徴とする架橋高分子用組成物。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の架橋高分子用組成物に重合開始剤が加えられていることを特徴とする架橋高分子用組成物。

【請求項 4】 前記化合物が、該反応性基として水酸基、エポキシ基、イソシアナート基、（メタ）アクリロイル基、カルボキシル基、酸無水物基から選ばれる基を持つことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の架橋高分子用組成物。

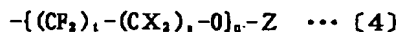
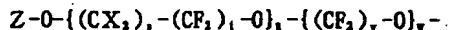
【請求項 5】 前記化合物が、フッ素を含有していることを特徴とする請求項 4 に記載の架橋高分子用組成物。

【請求項 6】 前記化合物が、下記式〔3〕



$$\cdots [3]$$

（式〔3〕中、 X は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基のいずれかの基、 Y は水素原子であって $m, r = 1$ または Y は 2, 3-エポキシプロピル基と（メタ）アクリロイル基とのいずれかの基であって $m, r = 0, 1$ 、 $n, q = 0 \sim 2$ 、 $p = 2 \sim 14$ の数）で示される反応性基含有パーフルオロアルキレン化合物、または下記式〔4〕



（式〔4〕中、 Z は水素原子、2, 3-エポキシプロピル基、（メタ）アクリロイル基のいずれかの基、 X は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基のいずれかの基、 $s = 1 \sim 6$ 、 $t = 0 \sim 4$ 、 $v = 1 \sim 4$ 、 $u, w = 1 \sim 100$ の数）で示される反応性基含有ポリマー

フルオロアルキレンオキシド化合物であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の架橋高分子用組成物。

【請求項 7】 請求項 2、3、4、5 または 6 に記載の架橋高分子用組成物を加熱重合、紫外線ラジカル重合、および紫外線カチオン重合のいずれかで重合させることを特徴とする高分子の架橋硬化方法。

【請求項 8】 請求項 2、3、4、5 または 6 に記載の架橋高分子用組成物を重合させた架橋重合硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なパーフルオロアルキル基含有プレポリマー、そのプレポリマーを含む架橋高分子用組成物、その架橋高分子用組成物を架橋重合して硬化する方法、およびその架橋高分子用組成物を架橋重合したもので、例えば光学材料として有用な硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】眼鏡、カメラ、拡大鏡のレンズ、またはプリズム等の光学部品にプラスチックの光学材料が用いられている。プラスチックの光学材料は夫々の材質に固有の屈折率を持っており、光学部品の設計にあたっては、適切な屈折率を持つ材質を選択することになる。しかしプラスチックの光学材料の種類は限られており、屈折率の選択範囲もさほど広いものとはいえない。特に比較的低屈折率の光学材料は限られた種類となっている。

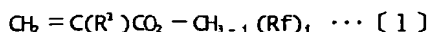
【0003】低屈折率の光学材料は光学部品の反射防止膜として使用されるが、例えば汎用のポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース等のフィルムや、メチルメタクリレート等のプラスチックレンズを用いた場合、反射防止膜として、フィルムやレンズとの密着性がよくしかも適切な低屈折率を持つプラスチックの光学材料は殆どない。

【0004】

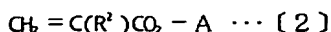
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、屈折率を適宜選択し得る硬化物を形成するための新規な成分、およびそれを含む組成物の重合により低屈折率で光学部品との良好な密着性を有する硬化物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明のパーフルオロアルキル基含有プレポリマーは、下記式〔1〕



（式〔1〕中、 R^1 は水素原子またはメチル基； $i = 1 \sim 3$ の数； Rf は $-(\text{CH}_2)_j - \text{C}_6\text{F}_{4+j}$ であって $j = 0 \sim 6$ かつ $k = 1 \sim 22$ の数で表される基）で示されるパーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートと、下記式〔2〕



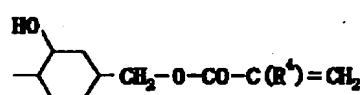
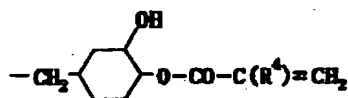
（式〔2〕中、 R^2 は水素原子またはメチル基； $-\text{A}$ は、

水素原子、水酸基含有アルキル基、エポキシ基含有脂肪族アルキル基、エポキシ基含有環状アルキル基、イソシアナート基含有アルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ヒドロキシアルキル基のいずれかの基)で示される架橋官能基含有(メタ)アクリル酸誘導体から選ばれる少なくとも一種類とが共重合したもので、その数平均分子量が1000~100000である。

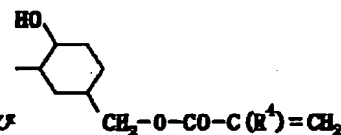
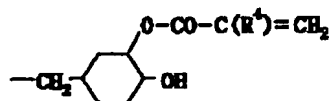
【0006】式〔1〕中、 $i = 2 \sim 3$ のとき、 R_f は夫々同一であってもよく異なってもよい。 R_f の $-C_kF_{2k+1}$ 基は直鎖状パーフルオロアルキル基であってもよく分岐状パーフルオロアルキル基であってもよい。

【0007】式〔1〕で示されるパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート、例えば $i = 1$ で $j = 0$ であるアクリレート $CH_2 = C(R^1)CO_2 - CH_2 - C_kF_{2k+1}$ は、炭素数 $k + 1$ の脂肪酸がフッ素ガスによりフッ素化されたパーフルオロ脂肪酸を還元して得られるアルコールを、(メタ)アクリル酸のエステルに誘導したものである。

【0008】式〔2〕で示される架橋官能基含有(メタ)アクリル酸誘導体 $CH_2 = C(R^1)CO_2 - A$ のうちエス *



および



(ただし R^4 は水素原子またはメチル基)などが挙げられる。

【0011】パーフルオロアルキル基含有ブレポリマーは、パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートと、架橋官能基含有(メタ)アクリル酸誘導体とが、アゾイソブチロニトリル等の重合開始剤の存在下、熱により共重合したものである。

【0012】パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートである2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレートと、架橋官能基含有(メタ)アクリル酸誘導体である2, 3-エポキシプロピル(メタ)アクリレートとが共重合したパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーを例に説明すると、その一部は下記式

〔5〕のような構造である。

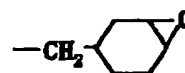
【0013】

〔化3〕

* R は、例えばアルコール $HO-A$ を、(メタ)アクリル酸のエステルに誘導したものである。このような $-A$ は、水酸基含有アルキル基として2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基などが挙げられ、エポキシ基含有脂肪族アルキル基として、2, 3-エポキシプロピル基などが挙げられ、エポキシ基含有環状アルキル基として、

【0009】

〔化1〕

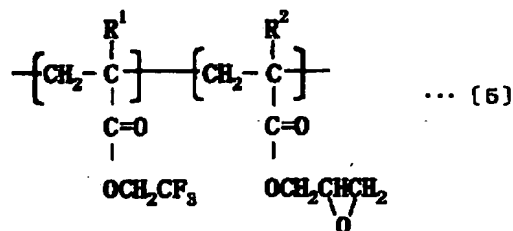


などが挙げられ、イソシアナート基含有アルキル基として $-(CH_2)_2-NCO$ などが挙げられ、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ヒドロキシアルキル基として、 $-CH_2CH(OH)CH_2-OCOC(R^1)=CH_2$ や、

【0010】

〔化2〕

30



【0014】このパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーは、本発明の特性を損なわない限り、他のラジカル重合性単量体を含んでいてもよく、例えばライトエステル、ライトアクリレート(いずれも共栄社化学社製の商品名)が挙げられる。

【0015】本発明の架橋高分子用組成物は、前記のパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーと、前記架橋官能基含有(メタ)アクリル酸誘導体の架橋官能基に対する反応性基を一分子内に複数持つ化合物とを含んでいる。

【0016】架橋高分子用組成物には、さらに重合開始剤を加えてもよい。硬化のための重合開始剤として、熱により架橋させる場合には例えばトリフェニルホスフィン、3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物、芳香族ジアゾニウム塩、トリアリルスルホニウム

50

塩、有機スズ化合物、アルミニウムの錯化合物などが挙げられ、紫外線照射しカチオン重合させる場合には例えばトリアリルスルホニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルセレノニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩などが挙げられ、紫外線照射しラジカル重合により架橋させる場合には例えばベンゾインやベンゾインメチルエーテル等の例示されるベンゾイン化合物、ベンゾフェノンやアセトフェノン等の例示されるカルボニル化合物、アゾイソブチロニトリル等の例示されるアゾ化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤は、官能基の組合せによって適宜選択して使用することができる。

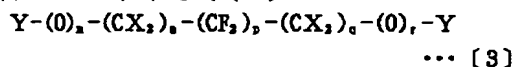
【0017】この架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物は、反応性基として水酸基、エポキシ基、イソシアナート基、(メタ)アクリロイル基、カルボキシル基、酸無水物基から選ばれる基を持っている。

【0018】この架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートや2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのような α 、 β -不飽和化合物が単独で重合しまたは共重合した重合体、脂肪族ポリオール類、フェノール類、ポリアルキレングリコール類が例示されるポリオール類；このポリオール類のいずれかに ϵ -カプロラクトンが付加した付加物；グリシジル(メタ)アクリレートや3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートのような α 、 β -不飽和化合物が単独で重合しまたは共重合した重合体、エピクロロヒドリンとポリカルボン酸およびポリオールのいずれかとの反応により得られるポリグリシジル化合物、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が例示されるエポキシ基含有化合物；p-フェニレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、3,3-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、メチレンビス(フェニルイソシアネート)、リジンメチルエステルジイソシアネート、ビス(イソシアネートエチル)フマレート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、およびノルボルネンジイソシアネートが例示されるジイソシアネート類；これらイソシアネート類のビュレット体、これらイソシアネート類のイソシアヌレート体、これらのイソシアネート類と前記ポリオール類とのアダクト体が例示されるイソシアネート基含有化合物；ライトエステル、ライトアクリレート、エポキシエステル、ウレタンアクリレート(いずれも共栄社化学社製の商品名)が例示される(メタ)アクリロイル基含有化合物；(メタ)アクリル酸のような α 、 β -不飽和化合物が単独で重合しまたは共重合した重合体、脂肪族ポリカルボン酸、芳

香族ポリカルボン酸が例示されるカルボキシル基含有化合物；無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンジック酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、 α -オレフィン-無水マレイン酸共重合体が例示される酸無水物基含有化合物が挙げられる。

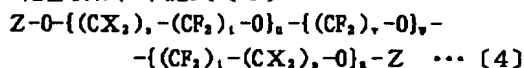
【0019】また、架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物が、反応性基として水酸基、エポキシ基、イソシアナート基、(メタ)アクリロイル基、カルボキシル基から選ばれる基を持ち、フッ素を含有していてもよい。具体的には、前記の例示された化合物が、一部フッ素で置換されたものである。

【0020】この架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物としては、下記式〔3〕



(式〔3〕中、Xは水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基、Y-は水素原子であって $m, r = 1$ またはY-は2,3-エポキシプロピル基と(メタ)アクリロイル基とのいずれかの基であって $m, r = 0, 1, n, q = 0 \sim 2, p = 2 \sim 14$ の数)で示される反応性基含有パーフルオロアルキレン化合物が好ましい。例えばY-が2,3-エポキシプロピル基で $m, r = 1$ である化合物は、Y-が水素原子で $m, r = 1$ であるジオール化合物とクロロメチルオキシランとをアルカリの存在下、脱塩反応することにより得られるもので、具体的にはヘキサデカフルオロデカンジオール-ジエポキシドであるフルオライトFE-16(共栄社化学社製の商品名)が挙げられる。また、このジオール化合物と(メタ)アクリル酸とを酸触媒存在下、脱水させてエステル化することにより、Y-を(メタ)アクリロイル基とする化合物として得られるもので、具体的には、ヘキサデカフルオロデカニルジアクリレートであるフルオライトFA-16(共栄社化学製の商品名)が挙げられる。

【0021】また、この架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物は、下記式〔4〕



(式〔4〕中、Z-は水素原子、2,3-エポキシプロピル基、(メタ)アクリロイル基のいずれかの基、Xは水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基のいずれかの基、 $s = 1 \sim 6, t = 0 \sim 4, v = 1 \sim 4, u, w = 1 \sim 100$ の数)で示される反応性基含有ポリパーフルオロアルキレンオキシド化合物であってもよい。

【0022】Z-が水素原子のポリパーフルオロアルキ

レンオキシド化合物として、例えばFOMBLIN Z-DIOL (AUSIMONT社製の商品名) が挙げられる。このポリパーフルオロアルキレンオキシド化合物と、クロロメチルオキシランまたは(メタ)アクリル酸とを反応させると、Z-を2, 3-エポキシプロピル基または(メタ)アクリロイル基とする化合物が得られる。

【0023】本発明の高分子の架橋硬化方法は、前記の架橋高分子用組成物を加熱重合、紫外線ラジカル重合、および紫外線カチオン重合のいずれかで重合させるとい

うものである。
【0024】加熱重合は、例えばベンゾイルパーオキサイドやアゾイソブチロニトリルの例示される熱重合開始剤、トリフェニルホスフィン、3級アミン等の存在下、室温～200℃の反応条件で進行し、紫外線カチオン重合は例えばトリアリルスルホニウム塩等の存在下、高圧水銀灯による約360mJ/cm²照射の反応条件で進行し、紫外線ラジカル重合は例えばベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン等の存在下、高圧水銀灯による約360mJ/cm²照射の反応条件で

進行する。
【0025】この架橋硬化方法は、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマー10～90重量部、架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物10～90重量部、重合開始剤0.1～10重量部、および添加剤0～50重量部が混合された架橋高分子用組成物を使用することで好適に実施することができる。この添加剤は、有機成分としてポリメチルメタクリレート(PMMA)等の有機フィラー、無機成分として酸化珪素等の酸化金属微粒子およびそのゾル、シランカップリング剤およびその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一種類である。

【0026】本発明の架橋重合硬化物は、前記の架橋高分子用組成物を重合させたものである。

【0027】架橋重合硬化物は、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマーが、架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物を介して架橋したものである。

【0028】すなわち、この架橋は、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマー同士の間、架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物を介して形成されたものである。

【0029】例えば、これら反応性基を持つ化合物中の末端水酸基と、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマー中において前記式〔2〕で示される-A由来のエポキシ基、またはイソシアナート基とが反応し、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマーと反応性基を持つ化合物とが開環重合したり付加重合したりする結果、架橋が形成される。

【0030】または、これら反応性基を持つ化合物中の末端のエポキシ基と、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマー中において前記式〔2〕で示されCH₂=C(R')CO

-A由来のカルボキシル基、水酸基、またはエポキシ基とが反応して、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマーと架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物とが開環重合する結果、架橋が形成される。

【0031】または、これら反応性基を持つ化合物中の酸無水物基と、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマー中において前記式〔2〕で示されCH₂=C(R')CO₂-A由来の水酸基、エポキシ基とが反応して、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマーと架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物とが開環重合したり付加重合したりする結果、架橋が形成される。

【0032】または、これら反応性基を持つ化合物中の末端の(メタ)アクリロイル基とパーフルオロアルキル基含有ブレポリマー中の(メタ)アクリロイル基等とが反応し、ブレポリマーと反応性基を持つ化合物とが付加重合する結果、架橋が形成される。

【0033】さらに架橋は、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマー同士が直接に結合することによっても形成される。すなわちこのブレポリマー中の前記式〔2〕で示される-A由来のエポキシ基同士、または(メタ)アクリロイルオキシ基の二重結合同士が反応して、ブレポリマー同士が付加する結果、架橋が形成される。

【0034】架橋重合硬化物は、ブレポリマー同士が直接に、あるいは架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物を介して間接に架橋し、さらに別なブレポリマーが架橋し、順次繰返されて遂には多数のブレポリマーが3次元的に網目状に架橋されたものである。

【0035】架橋重合硬化物は、屈折率が1.28～1.45である。架橋重合硬化物中のフッ素の含有量が多いほど、硬化物の屈折率は低下する。フッ素の含有量は、架橋高分子用組成物として、パーフルオロアルキル基やパーフルオロアルキレン基の炭素数の増減した成分を用いたり、パーフルオロアルキル基含有ブレポリマーと架橋官能基に対する反応性基を持つ化合物との配合比率を増減したものをを用いることによって、調整できる。これにより適切な屈折率を有する架橋重合硬化物が得られる。

【0036】架橋重合硬化物は、フッ素を含んでいるので低屈折率であり、光学材料として有用である。プラスチックレンズやガラス板等の上に架橋重合硬化物を膜状に形成させると低屈折率であるため反射防止の効果がある。

【0037】この膜は、汎用されているポリエチレンテレフタレートやトリアセチルセルロース等のフィルム上、またはメチルメタクリレート製のプラスチックレンズ上に形成されていると、架橋重合硬化物がフィルムやレンズの材質と同種の(メタ)アクリレートの重合体であるため密着性が良く、剥離が起こらない。

【0038】また、架橋重合硬化物は、レンズやプリズム等の光学基材の光学材料、例えば鋳型に流し込んで成

10

20

30

40

50

形するキャストニング剤として使用することができる。硬化物は、その表面にパーフルオロアルキル基やパーフルオロアルキレン基が露出し表面エネルギーを低下させているので、鋳型からの離形性に優れ、さらに塵埃との相互作用が小さいので塵埃を吸着せず防汚性にも優れている。

【0039】

【実施例】本発明の実施例を詳細に説明する。以下、本発明を適用するパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーを試作した例を実施例1に、このブレポリマーを含有する架橋高分子用組成物を試作した例を実施例2に、この架橋高分子用組成物を用いて架橋重合硬化物を形成した例を実施例3に示す。

【0040】

(実施例1)

トリフルオロエチルメタアクリレート 45重量部
パーフルオロオクチルエチルアクリレート

45重量部

アクリル酸 10重量部

ドデシルメルカプタン 0.5重量部

2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)

1.5重量部

メチルエチルケトン 200重量部

の混合物を窒素雰囲気下、80℃で7時間攪拌して反応させることによりパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

【0041】得られたブレポリマーについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(昭和電工社製)を用いて測定した数平均分子量は、12000であった。

【0042】(実施例2)実施例1で得られたブレポリマーのメチルエチルケトン溶液の26重量部と、フルオライトFE-16の4重量部と、トリフェニルホスフィンの0.4重量部とを混合し、メチルエチルケトンで固形分が10%となるように希釈することにより、架橋高分子用組成物を得た。

【0043】(実施例3)実施例2で得られた架橋高分子用組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、乾燥させた後の膜厚が0.1μmとなるよう塗工し、150℃で3分間熱処理することにより、被膜である架橋重合硬化物を得た。この架橋重合硬化物は、屈折率が1.39であった。

【0044】(実施例4)実施例1で得られたブレポリマーのメチルエチルケトン溶液の30重量部と、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルであるエポライト100MF(共栄社化学社製の商品名)の2重量部と、トリフェニルホスフィンの0.4重量部とを混合し、メチルエチルケトンで固形分が10%となるように希釈することにより、架橋性高分子用組成物を得た。

【0045】(実施例5)実施例4で得られた架橋高分子用組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)

フィルムに、乾燥させた後の膜厚が0.1μmとなるよう塗工し、150℃で3分間熱処理することにより、被膜である架橋重合硬化物を得た。この架橋重合硬化物は、屈折率が1.41であった。

【0046】

(実施例6)

トリフルオロエチルメタアクリレート 45重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート

45重量部

グリシジルメタアクリレート 10重量部

ドデシルメルカプタン 0.5重量部

2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)

1.5重量部

メチルエチルケトン 200重量部

の混合物を窒素雰囲気下、80℃で7時間攪拌して反応させることによりパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

【0047】得られたブレポリマーについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(昭和電工社製)を用いて測定した数平均分子量は、20000であった。

【0048】(実施例7)実施例6で得られたブレポリマーのメチルエチルケトン溶液の26重量部と、フルオライトFE-16の4重量部と、サンエイドSI-100(三新化学工業社製の商品名)の0.4重量部とを混合し、メチルエチルケトンで固形分が10%となるように希釈することにより、架橋高分子用組成物を得た。

【0049】(実施例8)実施例7で得られた架橋高分子用組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、乾燥させた後の膜厚が0.1μmとなるよう塗工し、100℃で1分間乾燥後、紫外線照射器により360mJ/cm²の紫外線を照射することにより、架橋重合硬化物を得た。この架橋重合硬化物は、屈折率が1.40であった。

【0050】(実施例9)実施例6で得られたブレポリマーのメチルエチルケトン溶液を固形分が60%になるまで濃縮した。これに、

アクリル酸 5重量部

メトキノン 0.02重量部

トリエチルベンジルアンモニウムクロライド

0.7重量部

を加え、85℃で8時間、反応させた。

【0051】得られた不飽和二重結合を有するブレポリマーについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(昭和電工社製)を用いて測定した数平均分子量は、28000であった。

【0052】(実施例10)実施例9で得られた不飽和二重結合を有するブレポリマーのメチルエチルケトン溶液の20重量部と、フルオライトFA-16の3重量部と、ダロキュア1173(チバスペシャリティーケミカル社製の商品名)の0.5重量部とを混合し、メチル

エチルケトンで固形分が10%になるように希釈することにより、架橋高分子用組成物を得た。

【0053】(実施例11) 実施例10で得られた架橋高分子用組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、乾燥させた後の膜厚が0.1 μ mとなるよう塗工し、100℃で1分間乾燥後、紫外線照射器により360mJ/cm²の紫外線を照射することにより、架橋重合硬化物を得た。この架橋重合硬化物は、屈折率が1.39であった。

【0054】

(実施例12)

ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート

45重量部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート

45重量部

アクリル酸

10重量部

ドデシルメルカプタン

0.5重量部

2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)

1.5重量部

メチルエチルケトン

200重量部

の混合物を窒素雰囲気下、80℃で7時間攪拌して反応させることによりパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

【0055】得られたブレポリマーについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(昭和電工社製)を用いて

測定した数平均分子量は、15000であった。

【0056】(実施例13) 実施例12で得られたブレポリマーのメチルエチルケトン溶液の26重量部と、フルオライトFE-16の4重量部と、トリフェニルホスフィンの0.4重量部とを混合し、メチルエチルケトンで固形分が10%となるように希釈することにより、架橋高分子用組成物を得た。

【0057】(実施例14) 実施例13で得られた架橋高分子用組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、乾燥後の膜厚が0.1 μ mとなるよう塗工した後、150℃で3分間熱処理することにより、架橋重合硬化物を得た。この架橋重合硬化物は、屈折率が1.39であった。

【0058】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明のパーフルオロアルキル基含有ブレポリマーは、硬化成分として用いることができる。このブレポリマーを含む架橋高分子用組成物を架橋重合させた硬化物は低屈折率であり光学材料として有用である。この硬化物は、屈折率を適宜選択することができる。この硬化物を用いて密着性や耐擦傷性に優れた反射防止膜を形成させることもできる。またレンズやプリズム等の光学基材を鋳型成形することができる。さらに防汚剤や、離形剤としても用いることができる。